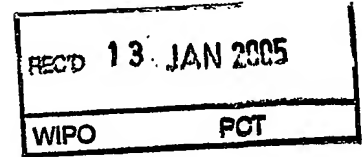


PCT/JP 2004/016420
14.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 7 9 7 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 7 9 7 5]

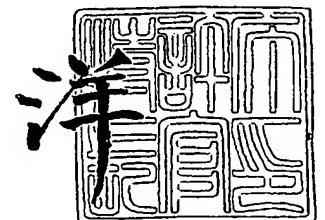
出 願 人 旭化成ケミカルズ株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17 1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 1 0 8 2 7 8

【書類名】 特許願
【整理番号】 X1031313
【提出日】 平成15年11月 7日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08L 71/12
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市中袖 5 番地 1 旭化成ケミカルズ株式会社内
 【氏名】 村上 史樹
【特許出願人】
 【識別番号】 303046314
 【氏名又は名称】 旭化成ケミカルズ株式会社
 【代表者】 藤原 健嗣
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 228095
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

(A) 芳香族樹脂、(B) $M_x O_y$ で表される金属酸化物（但し、式中Mは、周期表第5、8、10族元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素を表す）、および(C) 五価のリン化合物からなることを特徴とする難燃剤組成物。

【請求項 2】

(A) 成分が、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、芳香族ポリアミド樹脂の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載の難燃剤組成物。

【請求項 3】

(A) 成分が、ポリフェニレンエーテルであることを特徴とする請求項1又は2のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 4】

(B) 成分の中心金属元素が、V、Nb、Fe、Ni、Pd、Ptの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 5】

(B) 成分が、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化パラジウム、酸化白金の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 6】

(C) 成分が、縮合リン酸エステル、ホスファゼン化合物の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 7】

(C) 成分が、ホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 8】

(C) 成分が、環状ホスファゼン化合物であって、全置換基中のフェノキシ基の含有量が90%以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 9】

(C) 成分が、レゾルシンとフェノール類との反応により得られる縮合リン酸エステルであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【請求項 10】

(C) 成分が、ビスフェノールAとフェノール類との反応により得られる縮合リン酸エステルであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】難燃剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は難燃剤組成物に関する。さらに詳しくは、樹脂などに配合した際に、加工性に優れ、かつ難燃性、耐吸湿性、耐熱性に優れる難燃剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、易燃性樹脂の難燃化の手法として、含塩素化合物、含臭素化合物、三酸化アンチモンなどを添加する方法や、樹脂中に含塩素化合物、含臭素化合物を含有させる手法が用いられてきたが、これらは環境保護の観点、毒性の面等から好ましくないとの指摘があり、難燃化手法の改善が求められている。含塩素、含臭素系難燃剤を用いない難燃化手法としてリン系難燃剤を用いた難燃化手法が検討されている（例えば、特許文献1、2参照）。

その難燃化の作用機構は、燃焼時に樹脂表面に生じるポリリン酸相と樹脂の脱水の結果生じる炭化相が皮膜となって、燃焼中の樹脂への熱と酸素供給の遮断にあるといわれている。そして、炭化皮膜を生成しやすい、即ち脱水されやすい樹脂に対して特に有効とされている。逆に、脱水による炭化皮膜を生成し難い樹脂をリン及びリン化合物によって難燃化しようとする場合、主としてポリリン酸相皮膜に頼らざるを得ないため、その配合量を多くしなければならない。

【0003】

リン及びリン化合物の配合量を増やすことなく炭化皮膜を形成し難い樹脂を難燃化するには、予め炭化皮膜の原料となる成分を配合した難燃剤組成物を用いるという着想が生まれる。

特許文献3には、ポリアルキレンアリレート系樹脂に対し、架橋ホスファゼン化合物とポリフェニレンエーテル樹脂とを難燃剤として使用する方法が提案されている。これは、ポリアルキレンアリレート系樹脂に対して良好な難燃性を付与するものであるが、加工性、耐熱性、機械特性、誘電特性及び、成形品外観において十分に満足できるものではなかった。

【0004】

また、特許文献4で提案されている、低分子量ポリフェニレンエーテル樹脂及びホスファゼン化合物と併用した難燃剤組成物、特許文献5で提案されている低分子量ポリフェニレンエーテル樹脂とホスファゼン以外のリン化合物からなる難燃剤組成物は、難燃性、成型加工性の観点からも有効である。しかし、成型加工性や機械的特性、誘電特性及び耐熱性に対する要求、難燃剤添加量の減量化の要求は尽きることはなく、さらなる向上が求められている。

また、特許文献6には、金属元素含有化合物と芳香族基含有ホスファゼン化合物からなる複合難燃剤が提案されている。これは、難燃化しやすい樹脂に対してはある程度有効である。しかし、難燃化しにくい樹脂に対しては、十分な難燃効果が得られているとは言いがたく、少量の難燃剤添加量でより効率よく難燃化効果を得ることの出来る難燃剤が求められている。また、該特許文献6で使用されているシリコン化合物、水酸化マグネシウム等は、誘電特性を悪化させる傾向にあり、電気電子用途等、誘電特性を求められる分野においては好ましくなく、誘電特性の悪化を招かない難燃剤が求められている。

【0005】

【特許文献1】特公平3-73590号公報

【特許文献2】特開平8-225714号公報

【特許文献3】WO03/002666号明細書

【特許文献4】PCT/JPO3/06581号

【特許文献5】特願2003-294180号公報

【特許文献6】特開2001-247870号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明による難燃剤組成物の課題は、樹脂に添加した場合、加工性、耐熱性、誘電特性及び難燃性を如何に高度にバランスさせるかである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、芳香族樹脂と五価のリン化合物及び、特定の金属元素を有する金属酸化物を組み合わせる難燃剤組成物を用いることにより、樹脂表面への炭化皮膜の形成を促進し、炭化皮膜を形成し難い樹脂に対しても安定した難燃性を付与することができ、且つ優れた耐熱性、耐加水分解性、機械特性および成形品外観を有する難燃性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

すなわち、本発明は、

1. (A) 芳香族樹脂、(B) 特定の金属元素を含有する金属酸化物および(C) 五価のリン化合物からなることを特徴とする難燃剤組成物、

2. (A) 成分が、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、フェノール樹脂、芳香族ポリアミド樹脂の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記1に記載の難燃剤組成物、

3. (A) 成分が、ポリフェニレンエーテルであることを特徴とする上記1又は2いずれかに記載の難燃剤組成物、

【0009】

4. (B) 成分の中心金属元素が、V、Nb、Fe、Ni、Pd、Ptの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の難燃剤組成物、

5. (B) 成分が、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化パラジウム、酸化白金の中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の難燃剤組成物、

6. (C) 成分が、縮合リン酸エステル、ホスファゼンの中から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物、

7. (C) 成分が、ホスファゼンであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物、

【0010】

8. (C) 成分が、環状ホスファゼン化合物であって、全置換基中のフェノキシ基の含有量が90%以上であることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物。

9. (C) 成分が、レゾルシンとフェノール類との反応により得られる縮合リン酸エステルであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物、

10. (C) 成分が、ビスフェノールAとフェノール類との反応により得られる縮合リン酸エステルであることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の難燃剤組成物、である。

【発明の効果】**【0011】**

本発明は、ハロゲンを含まず、耐熱性、機械特性、加工性、誘電特性及び難燃性のバランスに優れた樹脂組成物を得ることができる、難燃剤組成物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0012】**

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明においては、(A) 芳香族樹脂、(B) 周期表第5、8、10族元素含有金属酸化物、(C) 五価のリン化合物は必須成分である。各成分を単独で添加した場合、また、

(A) 及び(B) の二成分系、(B) 及び(C) の二成分系では、その難燃効果は著しく劣る。従って、本発明においては、三成分を同時に添加することによって初めて、その相乗効果により優れた耐熱性、難燃性を得ることができる。

【0013】

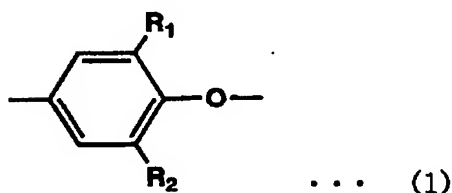
(A) 芳香族樹脂

本発明で用いられる芳香族樹脂とは、ASTM D2863に基づいて測定された酸素指数が24以上であり、且つ、主鎖に芳香族分子を50mol%以上含有している樹脂をいう。具体的には、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリフェニレンサルファイドが挙げられる。その中でも誘電特性、耐熱性、機械物性等も考慮すると、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂が好ましく、特にポリフェニレンエーテル樹脂が好適に用いられる。

本発明で好適に用いることができるポリフェニレンエーテル樹脂は、一般式(1)及び/または(2)で表される繰り返し単位を有する単独重合体、あるいは共重合体であることが好ましい。

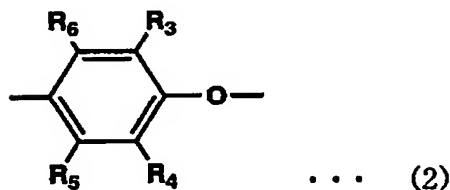
【0014】

【化1】



【0015】

【化2】



【0016】

(ここで、R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆は独立に炭素1～4のアルキル基、アリール基、水素を表す。但し、R₅、R₆は同時に水素ではない)

【0017】

ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル、等のホモポリマーが挙げられる。

【0018】

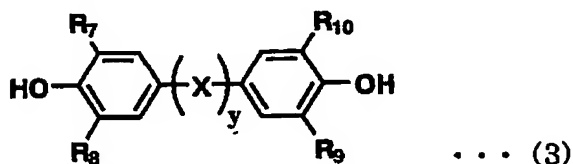
この中で、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが好ましく、特開昭63-301222号公報等に記載されている、2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等を部分構造として含んでいるポリフェニレンエーテルは特に好ましい。

ここでポリフェニレンエーテル共重合体とは、フェニレンエーテル構造を主単量体単位とする共重合体である。その例としては、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリ

リメチルフェノールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと α -クレゾールとの共重合体あるいは2, 6-ジメチルフェノールと2, 3, 6-トリメチルフェノール及び α -クレゾールとの共重合体、2, 6-ジメチルフェノールと下記一般式(3)で示されるビスフェノールとの共重合体等がある。

【0019】

【化3】



【0020】

(ここで、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} は独立に炭素1~4のアルキル基、アリール基、水素を表す。また、式中Xは、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、または $-\text{O}-$ を、 y は0又は1を表す)

【0021】

本発明においては、ポリフェニレンエーテル樹脂の一部または全部に、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、シリル基、水酸基、無水ジカルボキシル基などの反応性官能基を、グラフト反応や、共重合など何らかの方法で導入した変性ポリフェニレンエーテル樹脂も本発明の目的を損なわない範囲で使用できる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いても良い。

ポリフェニレンエーテル樹脂の一部又は全部を、不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体で変性された変性ポリフェニレンエーテル樹脂は、特開平2-276823号公報、特開昭63-108059号公報、特開昭59-59724号公報等に記載されており、例えばラジカル開始剤の存在下または非存在下において、ポリフェニレンエーテル樹脂に不飽和カルボン酸やその官能的誘導体を溶融混練し、反応させることによって製造される。あるいは、ポリフェニレンエーテルと不飽和カルボン酸やその官能的誘導体とをラジカル開始剤存在下または非存在下で有機溶剤に溶かし、溶液下で反応させることによって製造される。

【0022】

不飽和カルボン酸又はその官能的誘導体としては、例えばマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ハロゲン化マレイン酸、シス-4-シクロヘキセン1, 2-ジカルボン酸、エンド-シス-ビシクロ(2, 2, 1)-5-ヘプテン-2, 3-ジカルボン酸などや、これらジカルボン酸の酸無水物、エステル、アミド、イミドなど、さらにはアクリル酸、メタクリル酸などや、これらモノカルボン酸のエステル、アミドなどが挙げられる。また、飽和カルボン酸であるが変性ポリフェニレンエーテルを製造する際の反応温度でそれ自身が熱分解し、本発明で用いる官能的誘導体となり得る化合物も用いることができ、具体的にはリンゴ酸、クエン酸などが挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0023】

本発明で用いることのできるポリフェニレンエーテルの分子量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、何等制限されるものではない。具体的には、数平均分子量が500~30000のものを好適に用いることができる。成型加工性に特に優れた組成物を得る必要がある場合には、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が500以上、5000以下のもの、好ましくは1200以上、4000以下のものを好適に用いることができる。耐熱性が特に優れた組成物を得る必要がある場合には、ポリフェニレンエーテルの数平均分子量が5000を超えるものを用いることが好ましい。ポリフェニレンエーテルは、樹脂組成物とした場合に特に求められている特性に合わせて、適宜適当な分子量のものを

いれば良い。

【0024】

(B) 金属酸化物 (但し、式中Mは、周期表第5、8、10族元素の中から選ばれる少なくとも一種の元素)

本発明においては、特定の元素を有する金属酸化物を用いることが重要である。即ち、本発明においては、周期表第5、8、10族元素を含有する金属酸化物を用いることが重要である。他の族に属する元素を含有する金属酸化物を用いた場合、本発明の効果を十分に得ることができず、樹脂に添加した場合に樹脂を加水分解する傾向にあるものもあり、好ましくない。一例を挙げると、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化セシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化モリブデン、酸化アルミニウム、酸化タリウム等の金属酸化物は、吸湿性、水への溶解性が高く、このような金属酸化物を添加することで、樹脂、特にポリカーボネート系樹脂、ポリアミド、ポリエステル等を加水分解する傾向にあり好ましくない。

【0025】

本発明で好適に使用される周期表第5、8、10族元素を含有する金属酸化物としては、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化オスミウム、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金が挙げられ、難燃性、機械特性、安全性等とのバランスを考えると、その中でも酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化パラジウム、酸化白金が好適に使用される。

各金属酸化物は単独で用いても良いし、二種以上の混合物として用いても良い。また、これらの金属酸化物は、任意の無機物及び／又は有機物で被覆して用いても良い。

【0026】

(C) 五価のリン化合物

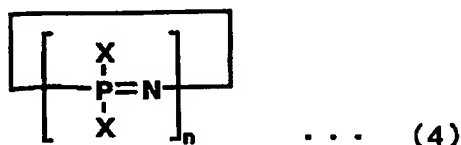
本発明で用いることのできる五価のリン化合物としては、従来公知のものを用いることができ、例えば、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、ホスファゼン等が挙げられる。

本発明で用いることのできるホスファゼン化合物としては、従来公知のものを広く用いることができる。例えばJames E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West 著、"Inorganic Polymers" Pretice-Hall International, Inc., 1992, p61-p140に記載されている。また合成例が記載されている参考文献としては、特公平3-73590号公報、特開平9-71708号公報、特開平9-183864号公報等が挙げられる。

中でも下記一般式(4)で示される環状ホスファゼン化合物または式(5)で示される鎖状ホスファゼン化合物が好ましい。

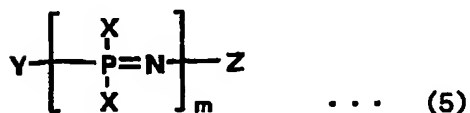
【0027】

【化4】



【0028】

【化5】



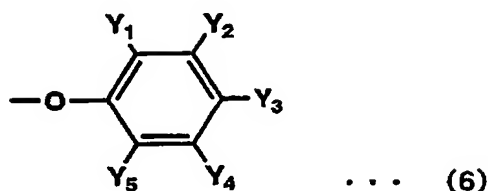
【0029】

ここで、nは3～15の整数、mは3～1000の整数であり、Xは式(6)で示されるアリールオキシ基である (式中のY₁、Y₂、Y₃、Y₄及びY₅は、それぞれ独立に

、水素原子、フッ素原子、炭素数 1～5 のアルキル基またはアルコキシ基、又はフェニル基である)。

【0030】

【化6】



【0031】

さらにまた、ナフチルオキシ基、フッ素原子又は炭素数 1～6 のアルキルオキシ基であり、置換基上の水素は一部又は全部がフッ素に置換されていても構わない。Y は $-N=P(O)(X)$ 又は $-N=P(X)_3$ 、Z は $-P(X)_4$ 又は $-P(O)(X)_2$ である。中でもこれらの構造を有するホスファゼン化合物を 95 重量%以上含有するものが好ましい。

これらの化合物は、一種単独で用いても、二種以上の混合物として用いても良い。特に環状ホスファゼン化合物を 95 重量%以上含有するものがリン濃度を高めることができ好ましい。

【0032】

置換基 X は本発明の効果が達成できるものであれば特に制限はない。一例として挙げると、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、*tert*-ブチルオキシ基、*s*-ブチルオキシ基、*n*-アミルオキシ基、イソアミルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシプロピルオキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基、フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、4-ターシャリーブチルフェノキシ基、2-メチル-4-ターシャリーブチルフェノキシ基等のアルキル置換フェノキシ基、ナフチルオキシ基が挙げられ、これらの置換基上の水素原子は一部又は全部がフッ素原子で置換されていても良い。その中でも耐熱性・難燃性の点において、全置換基中の 90 mol%以上がフェノキシ基であるホスファゼン化合物が好適に用いられる。

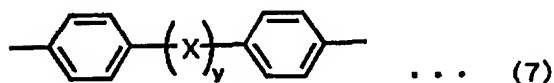
【0033】

また、ホスファゼン化合物は環状ホスファゼン化合物や直鎖状ホスファゼン化合物の混合物であることが多いが、難燃樹脂組成物の加工性は環状三量体、環状四量体含有率が高いほど好ましい。具体的には環状三量体及び／又は環状四量体化合物を 80 重量%以上含むホスファゼン化合物が好ましい。

さらに、ホスファゼン化合物は、国際公開番号 WO00/09518 号等に関示されている技術により、フェニレン基、ビフェニレン基または下記式 (7) で表される基によって架橋されていても良い。

【0034】

【化7】



【0035】

(X は、 $C(CH_3)_2$ 、 SO_2 、S または O であり、y は 0 又は 1 である)

【0036】

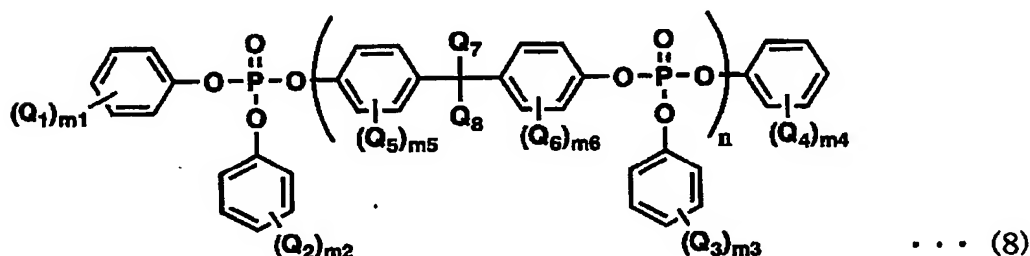
これらの架橋構造を有するホスファゼン化合物は、具体的にはジクロルホスファゼンオリゴマーにフェノールのアルカリ金属塩および芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩を反応させることにより製造される。これらのアルカリ金属塩は、ジクロルホスファゼンオリゴマーに対して理論量よりもやや過剰に添加される。これらのホスファゼン化合物は一種単独で用いても、二種以上の混合物として用いても良い。

本発明で用いられるリン酸エステルは従来公知のものを広く用いることができる。一例を挙げると、トリフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジキシレニルフェニルホスフェート、クレジルジキシレニルホスフェート、ジクレジルキシレニルホスフェート等が挙げられる。

本発明で好適に用いられる縮合磷酸エステルとは、下記一般式(8)、(9)を有する磷酸エステル化合物である。

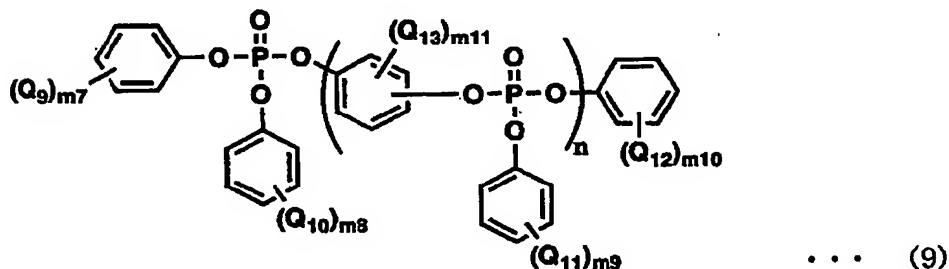
【0037】

【化8】



【0038】

【化9】



【0039】

(ここで、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_9 、 Q_{10} 、 Q_{11} 、 Q_{12} は、独立に水素原子又は炭素数1から6のアルキル基を表し、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 、 Q_8 、 Q_{13} は独立に水素原子、またはメチル基を表す。 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_7 、 m_8 、 m_9 、 m_{10} は、独立に0から3の整数を示し、 m_5 、 m_6 は独立に0から2の整数を表し、 m_{11} は独立に0から4の整数を表す。)

【0040】

縮合磷酸エステルの中で、耐加水分解性も考慮すると、ビスフェノールAとフェノールを原料として合成される縮合磷酸エステル、ビスフェノールAまたはレゾルシンと2,6-キシレノールを原料として得られる縮合磷酸エステルが特に好ましい。

本発明による難燃剤組成物の配合方法は、本発明の効果を達成できる方法であれば何等規定されるものではない。

本発明による難燃剤組成物は、樹脂用難燃剤、塗料、コーティング剤、リチウムイオン電池、ゴム、潤滑油、不燃性電解液等に最適に使用される。

【0041】

本発明による難燃剤組成物の配合比は、それぞれの用途のものに配合した場合の難燃性、耐熱性、耐吸湿性、誘電特性、及び機械特性のバランスを考慮すると、(A)成分と(C)成分の合計量100重量%に対して、(A)成分は1~90重量%、(C)成分は99~10重量%であることが好ましい。より好ましくは、(A)成分5~80重量%、(C)成分95~20重量%である。また、(B)成分は、(C)成分100重量部に対して、0.1~200重量部であることが好ましく、上記特性と表面外観とのバランスも考慮すると、0.5~120重量部であることが好ましい。

さらにまた、難燃性、耐熱性および機械特性の観点から、樹脂組成物中のリン原子濃度は0.05~8.0重量%、好ましくは0.3~4.0重量%である。

【0042】

本発明の難燃剤組成物は、従来公知の樹脂と組み合わせて使用することができる。使用に共される樹脂は何等規定されるものではなく、公知の熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が好適に使用される。一例を挙げると、熱可塑性樹脂としては、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、エラストマー含有ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ABS樹脂、ポリカーボネート-ABS樹脂のアロイ、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリアミド、サーモトロピック液晶等が挙げられ、特にポリフェニレンエーテル、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、ポリフェニレンエーテルとポリスチレンのアロイ、ポリフェニレンエーテルとポリアミドのアロイ、ポリフェニレンエーテルとサーモトロピック液晶樹脂とのアロイ、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリアミドが好適に使用される。

【0043】

熱硬化性樹脂としては、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、キシレン樹脂、トリアジン樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ウレタン樹脂、ケトン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、スチリルピリジン樹脂、シリコン樹脂、合成ゴムがあり、特にエポキシ樹脂が好ましい。本発明で使用される樹脂は、一種単独でも、二種以上の樹脂を組み合わせて用いても良い。

また、ASTM D2863に基づいて測定された酸素指数が24以上であり、且つ、主鎖に芳香族分子を50mol%以上含有している樹脂に、本発明による難燃剤組成物を添加する場合、樹脂自体が本発明による難燃剤組成物の一成分となる為、(A)成分として別に芳香族樹脂を添加することは任意である。このような樹脂の場合、樹脂に(B)成分、(C)成分のみを添加した場合でも優れた難燃効果を発揮する。このような効果が得られる樹脂とは、具体的には、ポリフェニレンエーテル、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイト、フェノール樹脂である。

【0044】

本発明の難燃剤組成物を用いた樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、一般に樹脂に添加される添加剤を添加することができる。例えば、ガラス繊維、ガラスフレーク、カオリンクレー、タルク、マイカ等の無機充填剤やその他の繊維状、非繊維状補強剤。また、耐衝撃付与剤としてゴム状重合体、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体およびそれらの水素添加物などの熱可塑性エラストマー。更に他の特性を付与するため、または本発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば硬化剤や硬化促進剤、可塑剤、酸化防止剤、及び紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、離型剤、染料、或いはその他の樹脂を添加することができる。また、従来から知られた各種難燃剤および難燃助剤、例えば結晶水を含有する水酸化マグネシウムや水酸化アルミニウム等のアルカリ金属水酸化物またはアルカリ土類金属水酸化物、ホウ酸亜鉛化合物、スズ酸亜鉛化合物、さらにはシリカ、カオリンクレー、タルクなどの

無機ケイ素化合物を添加して更なる難燃性の向上も可能である。

添加剤の配合方法は、本発明の効果を損なわない方法であれば、特に規定はされず、例えば、予め難燃剤組成物に配合しておいてもよいし、予め樹脂成分に配合しておいても良い。また、難燃剤組成物、樹脂、添加剤を同時に配合しても、順次配合しても良い。

【0045】

本発明における難燃剤組成物と樹脂との配合方法は、本発明の効果が達成できる方法であれば特に規定するものではない。難燃剤組成物の構成要素となる(A)芳香族樹脂、(B)金属酸化物と(C)五価のリン化合物は、樹脂と配合する前に予め混ぜ合わせた後、樹脂に配合する方法でも、芳香族樹脂と金属酸化物と五価のリン化合物と樹脂とを一緒に配合しても良い。また、芳香族樹脂と樹脂成分を予め混ぜ合わせた後、金属酸化物、五価のリン化合物を配合しても良いし、金属酸化物、五価のリン化合物と樹脂とを予め混ぜ合わせた後、芳香族樹脂を配合する方法を用いても良い。また、金属酸化物と樹脂とを予め混ぜ合わせた後、五価のリン化合物と芳香族樹脂を配合する方法を用いても良いし、五価のリン化合物と樹脂とを予め混ぜ合わせた後、金属酸化物と芳香族樹脂を配合する方法を用いても良い。難燃剤組成物の構成要素である(A)芳香族樹脂、(B)特定の元素を含有する金属酸化物と(C)五価のリン化合物及び樹脂とを混合させる順序及び方法は、本発明の効果が達成できる方法であれば特に規定するものではない。

【0046】

樹脂との配合方法として、例えば、押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、ナウターミキサー、ラボプラストミル等の混練機を用いて混練製造することができる。熱可塑性樹脂と配合する場合、その中でも押出機による混練りが、生産性の面で好ましい。混練り温度は、ベース樹脂の好ましい加工温度に従えばよく、目安としては200～360℃の範囲、好ましくは240～320℃の範囲である。

【0047】

また、熱硬化性樹脂に配合する場合には、樹脂組成物を製造するための成分を、無溶媒で、若しくは、必要に応じて均一に混合できる溶媒を用いて混合した後、溶媒を除去して樹脂混合物を得て、これを金型内へ注形し硬化させた後冷却し、型から取り出すことにより成型品を得る方法でも良い。また、型に注型し、熱プレスにより硬化させることもできる。各成分を溶解させる為の溶媒は各種材料を均一に混合することができ、且つ、使用することによって本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されるものではない。一例としてはトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、メチルセルソルブ、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、n-ヘキサン、n-ペンタン等が挙げられる。

【0048】

また、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー、ラボプラストミル、押出機等の混練機を用いて混練製造した後、冷却、粉碎し、さらにトランスファー成形、射出成形、圧縮成形等により成形を行う方法も一例として挙げることができる。また、硬化方法は使用する硬化剤により異なるが、特に限定はされない。例としては、熱硬化、光硬化、圧力による硬化、湿気による硬化等が挙げられるが、本発明の効果が達成できる硬化方法であれば規定されるものではない。各成分を混合させる順序は、本発明の効果が達成できる方法であれば特に規定するものではない。樹脂組成物の製造方法は、それぞれの樹脂の適性に応じて、好ましい方法を用いることができる。

【0049】

本発明の難燃剤組成物を用いた難燃性樹脂組成物は、コイルボビン、フライバックトランス、コネクター、偏光ヨーク等の電気・電子機器部品、プリント配線板、プリント基板、封止剤、電気絶縁材料、電気被覆剤、積層板、高速演算用ワニス、先端複合材料、電線、アンテナ剤、ケーブル、高性能成型材料等の電気・電子材料用途、塗料、接着剤、コーティング材、食器、ボタン、繊維・紙処理剤、化粧板、UV硬化型インキ、シーラント、

合成皮革、断熱緩衝材料、塗膜防水材、防食ライニング、鋳型用バインダー、ラッカー、ペイント、インキの改質材、樹脂変性材、航空機内装剤、複合材料用マトリックス、家庭用品、OA機器、AV機器、電池電装用、照明機器、自動車部品用途、ハウジング用途、ETC、ITC、携帯電話用途等に最適に使用される。

【実施例】

【0050】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。また、本発明の組成物の調製方法は各種材料を均一に混合することができる手法であれば、特に限定されるものではない。

実施例および比較例で用いた各成分は以下のものである。

【0051】

(A) 芳香族樹脂

・ポリフェニレンエーテル

(PPE-1)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が2600のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル。

(PPE-2)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が2100のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル。

(PPE-3)

GPCによって測定したポリスチレン換算数平均分子量が3600のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル。

【0052】

(PPE-4)

エポキシ基により官能化されたポリフェニレンエーテル：PPE-1を500g、AER250を200g及び、トリ-n-ブチルアミン（和光純薬工業（株）製）15gをよく混合した後、オートクレーブに密閉し、130℃、1時間加熱して得た。

(PPE-5)

30℃のクロロホルム溶液で測定した η_{sp}/c が0.54のポリ-2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル。

・ポリカーボネート（PC）

SDポリカ IM6100P（住友ダウ（株）社製）

【0053】

(B) 金属酸化物

(M-1)

酸化ニッケル（和光純薬工業（株）社製）

(M-2)

酸化パラジウム（和光純薬工業（株）社製）

(M-3)

酸化二オブ（和光純薬工業（株）社製）

(M-4)

酸化亜鉛（和光純薬工業（株）社製）

【0054】

(M-5)

フェロセン（和光純薬工業（株）社製）

(M-6)

酸化鉄（和光純薬工業（株）社製）

(M-7)

ポリオルガノシロキサン（SH710；信越化学（株）社製）

(M-8)

酸化マグネシウム (和光純薬工業 (株) 社製)

【0055】

(M-9)

酸化鉄 (TIC-8048D; 戸田工業 (株) 社製)

(M-10)

酸化モリブデン (和光純薬工業 (株) 社製)

(M-11)

酸化バナジウム (和光純薬工業 (株) 社製)

【0056】

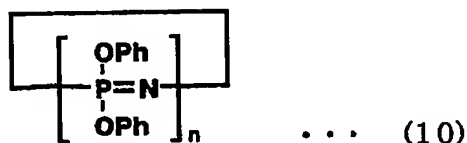
(C) 五価のリン化合物

(FR-1)

下記化学式 (10) において $n=3$ が 93.6 wt %, $n=4$ が 4.0 wt %, $n \geq 5$ が 2.4 wt % であるようなフェノキシホスファゼン。

【0057】

【化10】



【0058】

(FR-2)

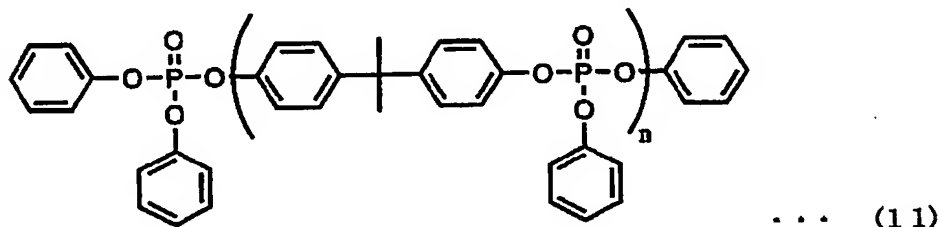
レゾルシンと 2,6-キシレノールを原料として合成される縮合リン酸エステルで、PX-200 (大八化学工業 (株) 社製)。

(FR-3)

ビスフェノール A とフェノールを原料として合成される縮合リン酸エステルで、下記化学式 (11) において、 $n=1$ である化合物を 85.3 wt %, $n=2$ である化合物を 12.6 wt % 含有する縮合リン酸エステル

【0059】

【化11】



【0060】

(FR-4)

CR-733S (大八化学工業 (株) 社製)

【0061】

(D) その他の成分

・ゴム補強ポリスチレン (HIPS)

ゴム含量 9 %、30℃、トルエン溶液で測定したマトリックスポリスチレンの η_{sp}/c が 0.64、体積平均ゴム粒子径が 1.5 μm のゴム補強ポリスチレン。

・ポリスチレン (GPPS)

トルエン溶液で測定した η_{sp}/c が、0.8のポリスチレン

・エポキシ樹脂 (Epoxy)

AER250 (旭化成エポキシ (株) 社製)

・アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂 (ABS)

スタイラックABS (旭化成 (株) 社製)

・硬化剤

m-キシレン- α , α' -ジアミン (mXDA) (東京化成工業 (株) 社製)

実施例、比較例における評価は以下の通り行った。

【0062】

・耐熱性 (HDT)

ASTM-D-648に基づき、1/4インチの試験片を用いて、18.6kg荷重にて測定した。

・誘電特性

厚さ約2.5mmの成型片を用いて、比誘電率を周波数1GHzにて容量法で測定した。

・引張強度 (TS)

ASTM D638に従い、引張強度 (TS) を測定した。

【0063】

・難燃性 (熱可塑性樹脂)

UL-94 垂直燃焼試験に基づき、1/16インチ又は1/8インチ厚みの射出成形試験片を用いて測定し、10回接炎時の平均燃焼時間と最大燃焼時間を評価した。

・難燃性 (エポキシ樹脂)

UL-94 垂直燃焼試験に基づき、長さ128mm×幅12.8mm×厚さ2.0mmの成形試験片を用いて行い、10回接炎時の平均燃焼時間と最大燃焼時間を評価した。

【0064】

[実施例1~3、実施例15~26、比較例1~7、比較例21、22]

表1、2及び表8~10に示す量のEpoxy、PPEを設定温度140℃のオイルバス中で攪拌して均一に溶解させた後、130℃に加熱したオイルバス中でリン化合物を溶解させた。温度を保ったまま、mXDAを添加した後、型に流し込んだ。

次いで、100℃、0kgf/cm²で2分間、100℃/10kgf/cm²で2分間、100℃/40kgf/cm²で12分、熱プレス機で硬化させることにより物性試験片を成型し、上記試験法により物性試験を行い、表1、2及び表8~10の結果を得た。

【0065】

[実施例4~14、実施例27~29、比較例8~20、比較例23~25]

各成分を表3~7及び表11に示す割合で混合し、加熱シリンダーの最高温度を300℃に設定したスクリー直径25mmの二軸押出機に供給して、スクリー回転数300rpmで熔融混合し、ストランドを冷却裁断して樹脂組成物ペレットを得た。

次に、得られた樹脂組成物ペレットを、射出成形により240~290℃にて物性試験片を成形し、上記試験法により物性試験を行い、表3~7及び表11の結果を得た。

表1より、三成分を全て含有した場合、特に優れた難燃性が得られることが分かる。

表2~表5より、周期表第5、8、10族を含有する金属酸化物を添加した場合、特に優れた難燃性が得られる上に、難燃性、耐熱性及び誘電特性のバランスに優れていることがわかる。

【0066】

表6及び表7より、(A)ポリカーボネート樹脂、(B)第5、8、10族元素を含む金属酸化物、(C)五価のリン化合物の三種を用いた難燃剤組成物が特に優れた難燃効果が得られる上に、優れた機械特性を有することがわかる。

表8より、(A)成分の添加量を減らした場合でも優れた難燃性が得られることが分かる。

表9より、(B)成分又は(C)成分の添加量を選らした場合でも優れた難燃性が得られることがわかる。

表10、表11より、異なる分子量のポリフェニレンエーテルを用いた場合、五価のリン化合物として縮合リン酸エステルを用いた場合でも、特に優れた難燃性及び耐熱性が得られることがわかる。

【0067】

【表1】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
Epoxy/重量部	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
PPE-1/重量部	16.7	16.7	16.7	—	—	16.7
FR-1/重量部	8.0	8.0	6.6	19.1	19.1	—
M-1/重量部	2.0	—	—	—	4.8	4.0
[UL-94] 2mm						
平均燃焼時間/秒	3.0	8.8	9.3	21.1	30.8	76.9
最大燃焼時間/秒	8.1	25.9	21.4	49.8	104.4	84.4

【0068】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 6	比較例 7
Epoxy/重量部	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
PPE-1/重量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
FR-1/重量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
M-1/重量部	2.0	—	—	—	—
M-2/重量部	—	2.0	—	—	—
M-3/重量部	—	—	2.0	—	—
M-4/重量部	ZnO	—	—	2.0	—
M-5/重量部	Cp2Fe	—	—	—	2.0
[UL-94] 2mm					
平均燃焼時間/秒	3.0	3.2	5.1	8.2	14.2
最大燃焼時間/秒	8.1	6.9	13.3	14.0	39.9

【0069】

【表 3】

	実施例 4	実施例 5	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
HIPS／重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS／重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
PPE-5／重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	-
FR-1／重量部	5.0	5.0	-	5.0	15.0	-	5.0
M-6／重量部	5.0	1.0	-	-	-	5.0	5.0
[UL-94] 1/16インチ							
平均燃焼時間／秒	6.4	7.1	55.9	10.5	6.8	51.4	全焼
最大燃焼時間／秒	12.1	10.8	65.3	16.8	12.3	83.6	-
HDT／℃	114.7	112.0	119.0	112.9	9 7.4	120.5	71.3
誘電特性 [1 GHz]							
誘電率	2.63	2.60	2.56	2.58	2.63	2.62	-

【0070】

【表 4】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 13
HIPS／重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS／重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
PPE-5／重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
FR-1／重量部	7.5	7.5	7.5	5.0	5.0	5.0
M-4／重量部	1.0	-	-	-	-	-
M-9／重量部	-	1.0	0.5	-	-	-
M-3／重量部	-	-	-	5	-	-
M-1／重量部	-	-	-	-	5	-
M-10／重量部	-	-	-	-	-	5
[UL-94] 1/16インチ						
平均燃焼時間／秒	4.0	6.2	6.7	7.6	7.4	12.4
最大燃焼時間／秒	8.1	10.9	16.4	14.2	10.8	26.6
HDT／℃	109.9	109.8	109.7	114.8	114.3	115.7
誘電特性 [1 GHz]						
誘電率	2.61	2.62	2.61	-	-	2.67

【0071】

【表 5】

	実施例 11	実施例 12	比較例 14	比較例 15
HIPS／重量部	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS／重量部	12.0	12.0	12.0	12.0
PPE-5／重量部	36.0	36.0	36.0	36.0
FR-1／重量部	5.0	5.0	15.0	5.0
M-6／重量部	5.0	-	-	-
M-11／重量部	-	5.0	-	-
[UL-94] 1/8インチ				
平均燃焼時間／秒	3.8	3.8	2.5	5.6
最大燃焼時間／秒	5.9	9.4	5.5	15.1
HDT／℃	114.7	114.4	97.4	112.9

【0072】

【表 6】

	実施例 13	比較例 16	比較例 17
ABS／重量部	25.0	25.0	25.0
PC／重量部	75.0	75.0	75.0
FR-1／重量部	5.0	5.0	5.0
M-6／重量部	2.0	-	-
M-7／重量部	-	-	2.0
[UL-94] 1/16インチ			
平均燃焼時間／秒	4.7	8.7	8.6
最大燃焼時間／秒	9.1	14.3	15.4
機械特性			
TS (kg/cm ²)	710	680	660

【0073】

【表 7】

	実施例 14	比較例 18	比較例 19	比較例 20
PC/重量部	75.0	75.0	75.0	75.0
FR-1/重量部	5.0	5.0	5.0	5.0
M-6/重量部	1.0	-	-	-
M-7/重量部	-	-	1.0	-
M-8/重量部	-	-	-	1.0
[UL-94] 1/16インチ				
平均燃焼時間/秒	4.1	8.0	7.8	8.3
最大燃焼時間/秒	9.7	13.4	12.8	16.6
機械特性				
TS (kg/cm ²)	750	730	720	630

【0074】

【表 8】

	実施例 15	比較例 21	比較例 22
Epoxy/重量部	51.0	51.0	51.0
mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2
PPE-1/重量部	5.7	5.7	5.7
FR-1/重量部	10.0	14.0	10.0
M-1/重量部	2.0	-	-
[UL-94] 2 mm			
平均燃焼時間/秒	5.5	8.0	16.6
最大燃焼時間/秒	16.8	25.7	64.5

【0075】

【表 9】

	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
Epoxy/重量部	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0	51.0
mXDA/重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
PPE-1/重量部	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7
FR-1/重量部	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	6.0
M-1/重量部	0.1	0.5	1.0	2.0	4.0	2.0
[UL-94] 2 mm						
平均燃焼時間/秒	4.5	4.0	3.3	3.0	2.2	6.2
最大燃焼時間/秒	12.4	9.7	8.2	8.1	4.6	13.6

【0076】

【表 10】

	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
Epoxy／重量部	51.0	51.0	36.4	51.0	51.0
mXDA／重量部	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2
PPE-1／重量部	—	—	—	16.7	—
PPE-2／重量部	16.7	—	—	—	—
PPE-3／重量部	—	16.7	—	—	16.7
PPE-4／重量部	—	—	23.4	—	—
FR-1／重量部	8.0	8.0	8.0	—	—
FR-2／重量部	—	—	—	11.3	11.3
M-1／重量部	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
平均燃焼時間／秒	3.5	2.9	3.3	3.6	3.7
最大燃焼時間／秒	9.1	4.7	7.7	5.9	9.8

【0077】

【表 11】

	実施例 27	比較例 23	実施例 28	比較例 24	実施例 29	比較例 25
HIPS／重量部	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0	37.0
GPPS／重量部	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
PPE-5／重量部	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0	36.0
FR-2／重量部	7.5	7.5	—	—	—	—
FR-3／重量部	—	—	7.6	7.6	—	—
FR-4／重量部	—	—	—	—	6.2	6.2
M-6／重量部	5.0	—	5.0	—	5.0	—
[UL-94] 1/16インチ						
平均燃焼時間／秒	7.3	10.5	7.7	10.1	8.7	14.1
最大燃焼時間／秒	14.7	29.0	12.0	15.1	17.8	27.4
HDT／℃	108.3	106.7	108.1	106.1	106.5	104.8

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明による芳香族樹脂と特定の金属酸化物、五価のリン化合物からなる難燃剤組成物は、少量の添加量で熱可塑性樹脂や硬化性樹脂等に十分な難燃性を付与可能であるとともに、加工性、誘電特性に優れ、耐熱性を損なわない、優れた難燃樹脂組成物を提供することができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】含塩素化合物、含臭素化合物を含有せず、また、樹脂に添加した場合、加工性、耐熱性及び難燃性を高度にバランスさせることのできる難燃剤組成物を提供するものである。

【解決手段】芳香族樹脂、五価のリン化合物及び特定の元素を含む金属酸化物からなる難燃剤組成物。

【選択図】選択図なし

特願 2 0 0 3 - 3 7 7 9 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 3 1 4]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目 1 番 2 号

氏 名

旭化成ケミカルズ株式会社